

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-351646

(43)Date of publication of application : 21.12.2001

(51)Int.Cl.

H01M 8/02
C01G 15/00
H01B 1/06
H01M 8/12
// C01F 17/00

(21)Application number : 2000-171044

(71)Applicant : TOKYO GAS CO LTD

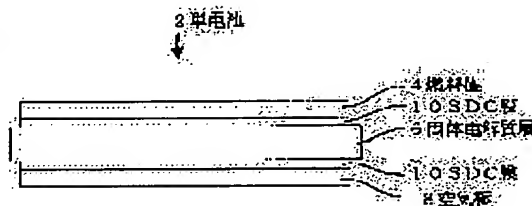
(22)Date of filing : 07.06.2000

(72)Inventor : YASUDA ISAMU
MATSUZAKI YOSHIO(54) LaGaO₃ SOLID ELECTROLYTE FUEL CELL

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a fuel cell that has a high generating performance and a longtime stability using LaGaO₃ material in the solid electrolyte layer of the solid electrolyte fuel cell.

SOLUTION: The solid electrolyte layer 6 is made of a sintered body of La_{0.9}Sr_{0.1}Ga_{0.8}Mg_{0.2}O_{2.85} of a thickness of 0.2 mm and is formed of SDC film 10 having a composition of Ce_{0.8}Sm_{0.2}O_{1.90} on its surface. On one face of the solid electrolyte layer 6, a fuel pole 4 made of Ni/CeYSZ/SDC (Ce_{0.9}Sm_{0.1}O_{1.95}) is formed through SDC film 10 and on the other face an air pole made of La_{0.6} Sr_{0.4}Co_{0.2}Fe_{0.8}O₃ is made through SDC film 10. Even if a LaGaO₃ material is used for the solid electrolyte layer, reaction between the solid electrolyte and the fuel pole or the air pole do not occur and a high performance and long time stabilized generation is achieved.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

12.11.2003

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

* NOTICES *

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] Especially this invention relates to the LaGaO₃ system solid oxide fuel cell with the high generation-of-electrical-energy engine performance which used the ingredient of LaGaO₃ system for the solid electrolyte layer about a solid oxide fuel cell.

[0002]

[Description of the Prior Art] the top where fuels various from operating temperature being comparatively as high as 700–1000 degrees C also in a fuel cell are usable, and its generation efficiency are high, and since the solid oxide fuel cell is altogether constituted by the solid material, it is easy handling — etc. — there is an advantage, it is observed as a new energy source also from a viewpoint of the effect to the viewpoint of saving resources, and an environment, and researches and developments towards utilization are furthered.

[0003] A solid oxide fuel cell consists of interconnectors which connect these cells with the cell equipped with the solid electrolyte layer, the fuel electrode prepared in one field of a solid electrolyte layer, and the air pole prepared in the field of the opposite hand electrically, and power generates it by supplying fuel gas, such as hydrogen, to a fuel electrode, and supplying oxidizer gas, such as air, to an air pole.

[0004] What the solid electrolyte layer mainly consisted of 8YSZ(s) (YSZ: yttria eight-mol % doped fully stabilized zirconia) or 3YSZ(s), and the air pole was used as an ingredient with typical LaSrMnO₃ (LSM is called.), and permuted La in LSM by other elements, and Co system ingredient which transposed Mn to Co are also proposed. The fuel electrode is constituted by the construction material represented by the nickel/YSZ cermet etc.

[0005] An air pole and a fuel electrode apply to the beginning the raw material which serves as a fuel electrode at one side of a solid electrolyte layer, are calcinated at an about 1450-degree C elevated temperature, then apply the raw material of an air pole to the field of an opposite hand, and calcinate and form it at about 1150-degree C low temperature. In this way, an interface is formed between an air pole and a solid electrolyte layer and between a fuel electrode and a solid electrolyte layer.

[0006] In recent years, the ingredient of LaGaO₃ system is used for a solid electrolyte layer, and development of the LaGaO₃ system solid oxide fuel cell which aimed at implementation of the formation of low-temperature actuation attracts attention.

[0007]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] However, in the case of the solid oxide fuel cell which used the LaGaO₃ system oxide for the solid electrolyte layer, there was the following inconvenience.

[0008] That is, since the electrolyte ingredient of LaGaO₃ system has high reactivity with fuel electrode raw materials usually used, such as NiO and YSZ, a reaction layer is formed by the interface of a fuel electrode and a solid electrolyte layer at the time of baking of a fuel electrode, and the engine performance falls.

[0009] Moreover, in order to prevent a reaction with NiO or YSZ, when Metal nickel is used for a fuel electrode raw material, it is necessary to calcinate by reducing atmosphere, and fabrication

cost increases, and also sintering of nickel advances with time amount during a generation of electrical energy, and degradation of a fuel electrode poses a problem so that it may not be set to NiO during baking.

[0010] This invention was made in view of the above-mentioned point, uses the ingredient of LaGaO₃ system for a solid electrolyte layer, and aims at offering the LaGaO₃ system solid oxide fuel cell which raised the engine performance and endurance.

[0011]

[Means for Solving the Problem] So, in order to solve the above-mentioned technical problem, the LaGaO₃ system solid oxide fuel cell consisted of this inventions as follows. That is, we used the ingredient of LaGaO₃ system for the solid electrolyte layer of a solid oxide fuel cell, and decided to form the film of Seria doped between the solid electrolyte layer and the fuel electrode.

[0012] Thus, even if it uses the ingredient of LaGaO₃ system for a solid electrolyte layer by having prepared the film of doped Seria between the solid electrolyte layer and the fuel electrode, a reaction does not occur between a solid electrolyte layer, and YSZ or NiO which are a fuel electrode raw material, but while the high engine performance and the engine performance stabilized at the long period of time are maintainable, the high engine performance by having used the ingredient of LaGaO₃ system for the solid electrolyte layer can be held.

[0013] concrete -- as a solid electrolyte layer -- La_{1-x}Sr_xGa_{1-y}Mg_yO₃ (0.05 < x < 0.5, 0.05 < y < 0.5) -- La_{0.9}Sr_{0.1}Ga_{0.8}Mg_{0.2}O₃ is used preferably. The effectiveness of x which dopes Sr or less by 0.05 will be small, and a property will fall or more by 0.5. The effectiveness of y which dopes Mg or less by 0.05 will be small, and a property will fall or more by 0.5.

[0014] As film of doped Seria, it is Gd or Sm which gives high Ce_{1-z}MzOd of ion conductivity most as Ce_{1-z}MzOd (M is trivalent rare earth, 0.05 <= z <= 0.5, and d=2-0.5z) and M, for example, was referred to as Ce_{0.8}Sm_{0.2}O_{1.9}. The effectiveness of z which dopes M or less by 0.05 will be small, and oxygen ion conductivity will fall or more by 0.5.

[0015] As a fuel electrode in such a configuration, the nickel(O)-YSZ cermet usually used is selectable. If the engine performance in low temperature is raised further, it constitutes from NiO, CeYSZ, and a Seria oxide 0.1O_{1.95} that doped Samaria, for example, Ce_{0.9}Sm, </SUB>. Furthermore, it may replace with Sm, for example, Gd is sufficient. At this time, particle size of nickel particle is set to about 2 micrometers, and the volume ratio to the whole cermet of nickel particle is good to be referred to as about 0.6.

[0016] The Seria oxide which the known electrode material 0.8O₃ (LSCF) of an air pole, for example, La_{0.6}Sr_{0.4}Co_{0.2}Fe, is usable, and was further doped to the air pole may be distributed.

[0017] Moreover, in this invention, we decided to form the Seria film doped between the solid electrolyte layer and the air pole. By this, it can become possible to reduce the polarization resistance of an air pole, and the engine performance of a cell can be raised further. As film of doped Seria, it is Gd or Sm which gives high Ce_{1-z}MzOd of ion conductivity most as Ce_{1-z}MzOd (M is trivalent rare earth, 0.05 <= z <= 0.5, and d=2-0.5z) and M, for example, is Ce_{0.8}Sm_{0.2}O_{1.9}.

[0018]

[Embodiment of the Invention] Next, 1 operation gestalt of the LaGaO₃ system solid oxide fuel cell (plate mold solid oxide fuel cell) concerning this invention is explained.

[0019] The solid oxide fuel cell consists of the separators (not shown) and cells 2 as an interconnector. A cell 2 serves as a fuel electrode 4 and the solid electrolyte layer 6 from an air pole 8, as shown in drawing 1, and the fuel electrode 4 and the air pole 8 are formed in the front flesh side of the solid electrolyte layer 6, respectively. The solid electrolyte layer 6 consists of an ingredient of LaGaO₃ system, and the SDC (Ce_{0.8}Sm_{0.2}O_{1.9}) film 10 is formed in the table rear face.

[0020] The solid electrolyte layer 6 is the sintered compact which carried out 2W% addition and sintered the alumina to La_{0.9}Sr_{0.1}Ga_{0.8}Mg_{0.2}O_{2.85}. The SDC film 10 distributes the fine particles (1-2 micrometers) of Ce_{0.8}Sm_{0.2}O_{1.9} in ethanol, after it immerses for it and pulls up the solid electrolyte layer 6 in the solution, at about 1250 degrees C, is calcinated and forms them.

[0021] The fuel electrode 4 which consists of nickel/CeYSZ/SDC (Ce_{0.9}Sm_{0.1}O_{1.95}) is formed

in the whole surface of the solid electrolyte layer 6 through the SDC film 10.

[0022] For example, SDC fine particles and NiO fine particles are ground in magnitude predetermined with a ball mill, it mixes, and the toluene solution of Ce and the octylic acid of Zr and Y is added further, a fuel electrode 4 is applied to predetermined thickness on the SDC film 10 with screen printing etc. after hydrolysis, and after applying, it calcinates and forms it at about 1350 degrees C. By such configuration, as for the oxide component in a fuel electrode 4, ion conductivity and electronic conductivity are high.

[0023] An air pole 8 is $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3}$, and is formed in the front face of the solid electrolyte layer 6 of a fuel electrode 4 and an opposite hand through the SDC film 10.

[0024] An air pole 8 distributes the fine particles of $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3}$ (LSCF) in hexylene glycol, applies the solution on the SDC film 10 with screen printing etc., and at 1100 degrees C, it is calcinated for 4 hours and it forms it.

[0025] In addition, it is good also considering $\text{Ce}_{0.9}\text{Sm}_{0.1}\text{O}_{1.95}$ of a fuel electrode 4 as $\text{Ce}_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{O}_{1.9}$, and an air pole 8 may be formed by the composite of $\text{Pr}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{MnO}_3$ and $\text{Ce}_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{O}_{1.90}$.

[0026] Thus, by constituting a cell 2, the solid electrolyte layer 6 is formed from the ingredient of LaGaO₃ system with the high engine performance. and from the SDC film 10 being formed between a fuel electrode 4, the solid electrolyte layer 6, and an air pole 8 and the solid electrolyte layer 6 The LaGaO₃ system solid oxide fuel cell which was not made to produce the solid electrolyte layer 6, the source material of a fuel electrode 4 or an air pole 8, and a reaction, and was stabilized for a long period of time and which can maintain the high engine performance can be formed.

[0027] In addition, the SDC film 10 can prevent a reaction with the metal oxide matter in a fuel electrode 4 etc. by forming between a fuel electrode 4 and the solid electrolyte layer 6 at least, and can hold the high engine performance and the engine performance by which the long period of time was stabilized.

[0028] Moreover, improvement in long term stability and improvement in the electrode engine performance are expectable by making SDC fine particles mix suitably in a fuel electrode 4 or an air pole 8.

[0029] (Example of an experiment) The example of an experiment of a LaGaO₃ system solid oxide fuel cell is explained hereafter.

[0030] In the experiment, the cell was manufactured as follows.

[0031] That is, the solid electrolyte layer was used as the sintered compact of 6cm angle which sintered $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Ga}_{0.8}\text{Mg}_{0.2}\text{O}_{2.85}$, and the SDC film was formed in the table rear face by the thickness of 0.2 micrometers. The SDC film distributed the fine particles (1-2 micrometers) of $\text{Ce}_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{O}_{1.90}$ in ethanol, after it immersed for it and pulled up the solid electrolyte layer in the solution, at about 1250 degrees C, was calcinated and formed them.

[0032] A fuel electrode grinds SDC fine particles and NiO fine particles in magnitude predetermined with a ball mill. It mixes and the toluene solution of Ce and the octylic acid of Zr and Y is added further. After hydrolysis, It applied on the SDC film with screen printing etc., and calcinated at about 1350 degrees C, and nickel became and it was made for CeYSZ (CeO_2) (0.1 (Y_2O_3) (0.2 (ZrO_2) 0.8) 0.9) to become [$\text{Ce}_{0.9}\text{Sm}_{0.1}\text{O}_{1.95}$] 10% 50% 40% by the volume ratio.

[0033] The air pole distributed $0.8\text{O}\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_3$ (LSCF) powder in hexylene glycol, applied the solution on the SDC film of the opposite hand of the above-mentioned fuel electrode with screen printing etc., and at 1100 degrees C, it was calcinated for 4 hours and it formed it.

[0034] The electron microscope photograph of the front faces of a solid electrolyte layer and an SDC layer and those cross sections is shown in drawing 2 - drawing 4 .

[0035] The electron microscope photograph of the front face of a $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Ga}_{0.8}\text{Mg}_{0.2}\text{O}_{2.85}$ solid-electrolyte layer is shown in drawing 2 . As shown in drawing 2 , the surface crystal grain of $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Ga}_{0.8}\text{Mg}_{0.2}\text{O}_{2.85}$ has appeared. Drawing 3 is the electron microscope photograph of the front face at the time of forming the SDC (shown in drawing 2) film in the front face of a $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Ga}_{0.8}\text{Mg}_{0.2}\text{O}_{2.85}$ solid-electrolyte layer. By comparing drawing 2 with drawing 3 shows that was covered with homogeneity by the SDC film with the whole precise front face of a solid electrolyte layer.

[0036] Drawing 4 is the cross section of the solid electrolyte layer in which the SDC film was formed on the front face. As shown in drawing 4, it turns out that the SDC film is formed in the front face of a solid electrolyte layer by uniform thickness.

[0037] The above-mentioned cell is used for drawing 5, a solid oxide fuel cell is constituted, and the current density when operating the solid oxide fuel cell and the graph of an electrical potential difference are shown. As shown in drawing 5, horsepower output consistencies are 0.67W, 0.58W, 0.46W, and 0.29W, respectively at 800 degrees C per 1 square cm, 750 degrees C, 700 degrees C, and 650 degrees C, and the solid oxide fuel cell of this invention has high generation-of-electrical-energy capacity at the time of low-temperature actuation, and it turns out at it that it has sufficient generation-of-electrical-energy property. Moreover, when this solid oxide fuel cell was run continuously, the actuation by which long duration was stabilized was seen.

[0038]

[Effect of the Invention] Since the Seria film doped between fuel electrodes at least was formed, even if according to the LaGaO₃ system solid oxide fuel cell of this invention it uses the ingredient of LaGaO₃ system for a solid electrolyte layer, and it uses the ingredient of a NiO and YSZ system for a fuel electrode, the reaction between ingredients does not occur, but the generation-of-electrical-energy engine performance is high, and the LaGaO₃ system solid oxide fuel cell which performs generation-of-electrical-energy actuation moreover stabilized for a long time can be offered.

[0039] Moreover, since the Seria film doped also between the air pole and the solid electrolyte layer was formed, the further improvement in the generation-of-electrical-energy engine performance is realizable.

[Translation done.]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2001-351646

(P2001-351646A)

(43) 公開日 平成13年12月21日 (2001. 12. 21)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テーマコード (参考)
H 0 1 M 8/02		H 0 1 M 8/02	E 4 G 0 7 6
			K 5 G 3 0 1
C 0 1 G 15/00		C 0 1 G 15/00	D 5 H 0 2 6
H 0 1 B 1/06		H 0 1 B 1/06	A
H 0 1 M 8/12		H 0 1 M 8/12	
審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 7 頁) 最終頁に続く			

(21) 出願番号 特願2000-171044 (P2000-171044)

(22) 出願日 平成12年6月7日 (2000. 6. 7)

特許法第30条第1項適用申請有り 1999年12月16日 S
OFC研究会発行の「第8回SOF C研究発表会講演要
旨集」に発表

(71) 出願人 000220262

東京瓦斯株式会社

東京都港区海岸1丁目5番20号

(72) 発明者 安田 勇

東京都港区海岸一丁目5番20号 東京瓦斯
株式会社内

(72) 発明者 松崎 良雄

東京都港区海岸一丁目5番20号 東京瓦斯
株式会社内

(74) 代理人 100077827

弁理士 鈴木 弘男

最終頁に続く

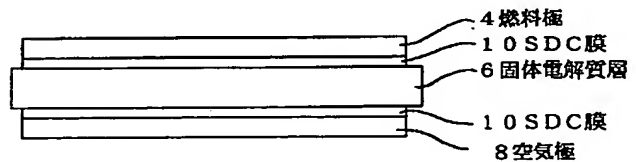
(54) 【発明の名称】 L a G a O₃系固体電解質型燃料電池

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】 固体電解質型燃料電池の固体電解質層に、L
a G a O₃系の材料を用い、発電性能が高く、長時間安
定した燃料電池を提供する。

【解決手段】 固体電解質層6は、厚さ0. 2mmのL
a_{0. 9}Sr_{0. 1}Ga_{0. 8}Mg_{0. 2}O_{2. 85}焼
結体とし、表面に、Ce_{0. 8}Sm_{0. 2}O_{1. 90}の
組成を有するSDC膜10を形成してある。固体電解質
層6の一面にはNi/CeYSZ/SDC (Ce_{0. 9}
Sm_{0. 1}O_{1. 95}) からなる燃料極4をSDC膜1
0を介して形成し、他面には、La_{0. 6}Sr_{0. 4}C
o_{0. 2}Fe_{0. 8}O₃からなる空気極8を、SDC膜
10を介して形成する。固体電解質層に、L a G a O₃
系の材料を用いても、固体電解質層と燃料極、あるいは
空気極との反応が生じず、発電性能が高く、長時間安定
した発電動作が達成する。

2 単電池



【特許請求の範囲】

【請求項1】 空気極と、 LaGaO_3 系材料からなる固体電解質層と、燃料極とを備えた LaGaO_3 系固体電解質型燃料電池において、前記燃料極と前記固体電解質層との間に、ドーブしたセリアの膜を形成したことを特徴とした LaGaO_3 系固体電解質型燃料電池。

【請求項2】 空気極と、 LaGaO_3 系材料からなる固体電解質層と、燃料極とを備えた LaGaO_3 系固体電解質型燃料電池において、前記燃料極と前記固体電解質層との間および前記空気極と前記固体電解質層との間に、ドーブしたセリアの膜を形成したことを特徴とした LaGaO_3 系固体電解質型燃料電池。

【請求項3】 前記 LaGaO_3 系材料は、 $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Ga}_{1-y}\text{Mg}_y\text{O}_3$ ($0.05 < x < 0.5$, $0.05 < y < 0.5$)であることを特徴とする請求項1または2記載の LaGaO_3 系固体電解質型燃料電池。

【請求項4】 前記ドーブしたセリアの膜は、 $\text{Ce}_{1-z}\text{M}_z\text{O}_d$ (M は3価の希土類、 $0.05 \leq z \leq 0.5$, $d = 2 - 0.5z$)であることを特徴とした請求項1～3のいずれか1項に記載した LaGaO_3 系固体電解質型燃料電池。

【請求項5】 前記 M は、 Gd あるいは Sm であることを特徴とした請求項4に記載の LaGaO_3 系固体電解質型燃料電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、固体電解質型燃料電池に関し、特に固体電解質層に LaGaO_3 系の材料を用いた発電性能の高い LaGaO_3 系固体電解質型燃料電池に関する。

【0002】

【従来の技術】固体電解質型燃料電池は、燃料電池の中でも動作温度が $700 \sim 1000^\circ\text{C}$ と比較的高いことから多様な燃料が使用可能な上、発電効率が高く、またすべて固体材料で構成されているため取扱いが容易であるなどの利点があり、省資源の観点、また環境に対する影響の観点からも新しいエネルギー源として注目され、実用化に向けた研究開発が進められている。

【0003】固体電解質型燃料電池は、固体電解質層と、固体電解質層の一方の面に設けられた燃料極と、その反対側の面に設けられた空気極とを備えた単電池と、これら単電池を電氣的に接続するインタコネクタ等から構成され、燃料極に水素などの燃料ガス、空気極に空気等の酸化剤ガスを供給することにより電力が発生する。

【0004】固体電解質層は、主に 8YSZ (YSZ : イットリアを8モル%ドーブした安定化ジルコニア)、あるいは 3YSZ 等から構成され、空気極は、 LaSr

MnO_3 (LSM と称する。)が代表的な材料として用いられ、また LSM 中の La を他元素で置換したものや、 Mn を Co に置き換えた Co 系材料も提案されている。燃料極は、 Ni/YSZ サーメット等に代表される材質により構成されている。

【0005】空気極や燃料極は、例えば最初に固体電解質層の片面に燃料極となる原料を塗布し、 1450°C 程度の高温で焼成し、次に反対側の面に空気極の原料を塗布し、 1150°C 程度の低温で焼成して形成している。こうして空気極と固体電解質層との間、また燃料極と固体電解質層との間に界面が形成される。

【0006】近年、固体電解質層に LaGaO_3 系の材料を用いて、低温作動化の実現を目指した LaGaO_3 系固体電解質型燃料電池の開発が注目されている。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、固体電解質層に LaGaO_3 系酸化物を用いた固体電解質型燃料電池の場合、次のような不都合があった。

【0008】すなわち、 LaGaO_3 系の電解質材料は、 NiO や YSZ など通常使用される燃料極原料との反応性が高いため、燃料極の焼成時に燃料極と固体電解質層の界面で反応層が形成され、性能が低下する。

【0009】また、 NiO や YSZ との反応を防止するため金属 Ni を燃料極原料に用いた場合は、焼成中に NiO とならないように、還元雰囲気中で焼成する必要があり、製作コストが増加するうえに、発電中に、時間とともに Ni の焼結が進行し、燃料極の劣化が問題となる。

【0010】本発明は、上述の点に鑑みてなされたもので、固体電解質層に LaGaO_3 系の材料を用いて、性能、耐久性を向上させた LaGaO_3 系固体電解質型燃料電池を提供することを目的とする。

【0011】

【課題を解決するための手段】そこで本発明では、上記課題を解決するため、次のように LaGaO_3 系固体電解質型燃料電池を構成した。すなわち、固体電解質型燃料電池の固体電解質層に LaGaO_3 系の材料を用い、固体電解質層と燃料極との間にドーブしたセリアの膜を形成することとした。

【0012】このようにドーブしたセリアの膜を固体電解質層と燃料極との間に設けたことにより、 LaGaO_3 系の材料を固体電解質層に用いても、固体電解質層と燃料極原料である YSZ や NiO との間で反応が起こらず、高い性能と長期に安定した性能を維持できるとともに、固体電解質層に LaGaO_3 系の材料を用いたことによる高い性能を保持できる。

【0013】具体的には固体電解質層として、 $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Ga}_{1-y}\text{Mg}_y\text{O}_3$ ($0.05 < x < 0.5$, $0.05 < y < 0.5$)、好ましくは $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Ga}_{0.8}\text{Mg}_{0.2}\text{O}_3$ を用いる。 x は 0.05 以下では Sr をドーブする効果が小さく、

0.5以上では特性が落ちてしまう。 y は0.05以下ではMgをドーピングする効果が小さく、0.5以上では特性が落ちてしまう。

【0014】ドーピングしたセリアの膜としては、 $Ce_{1-z}M_zO_d$ (M は3価の希土類、 $0.05 \leq z \leq 0.5$ 、 $d=2-0.5z$)、 M としては、最もイオン導電性の高い $Ce_{1-z}M_zO_d$ を与えるGdあるいはSmであり、例えば $Ce_{0.8}Sm_{0.2}O_{1.9}$ とした。 z は、0.05以下ではMをドーピングする効果が小さく、0.5以上では酸素イオン導電性が低下してしまう。

【0015】このような構成の場合の燃料極としては、通常使用されるNi(O)-YSZサーメットが選択可能である。低温での性能をさらに向上させるならば、NiOと、CeYSZと、サマリアをドーピングしたセリア酸化物、例えば、 $Ce_{0.9}Sm_{0.1}O_{1.95}$ とで構成する。更にSmに代えて、例えばGdでもよい。この時、Ni粒子の粒径は、 $2\mu m$ 程度とし、Ni粒子のサーメット全体に対する体積比は約0.6とするとよい。

【0016】空気極は、既知の電極材料、例えば、 $La_{0.6}Sr_{0.4}Co_{0.2}Fe_{0.8}O_3$ (LSCF) が使用可能であり、更に、空気極にドーピングしたセリア酸化物を分散させてもよい。

【0017】また本発明では、固体電解質層と空気極との間にドーピングしたセリア膜を形成することとした。このことによって、空気極の分極抵抗を低減することが可能となり、電池の性能を更に向上させることができる。ドーピングしたセリアの膜としては、 $Ce_{1-z}M_zO_d$ (M は3価の希土類、 $0.05 \leq z \leq 0.5$ 、 $d=2-0.5z$)、 M としては、最もイオン導電性の高い $Ce_{1-z}M_zO_d$ を与えるGdあるいはSmであり、例えば $Ce_{0.8}Sm_{0.2}O_{1.9}$ である。

【0018】

【発明の実施の形態】次に、本発明にかかるLaGaO₃系固体電解質型燃料電池（平板型固体電解質型燃料電池）の一実施形態について説明する。

【0019】固体電解質型燃料電池は、インタコネクタとしてのセパレータ（図示せず）と単電池2とから構成されている。単電池2は、図1に示すように燃料極4と、固体電解質層6と、空気極8からなり、固体電解質層6の表裏にそれぞれ燃料極4と空気極8とが形成してある。固体電解質層6は、LaGaO₃系の材料からなり、その表裏面にはSDC ($Ce_{0.8}Sm_{0.2}O_{1.9}$) 膜10が形成してある。

【0020】固体電解質層6は、例えば $La_{0.9}Sr_{0.1}Ga_{0.8}Mg_{0.2}O_{2.85}$ にアルミナを2W%添加して焼結した焼結体である。SDC膜10は、 $Ce_{0.8}Sm_{0.2}O_{1.9}$ の粉体（ $1\sim 2\mu m$ ）をエタノール中に分散し、その溶液中に固体電解質層6を浸漬し引き上げた後、約 $1250^\circ C$ で焼成して形成す

る。

【0021】固体電解質層6の一面にはNi/CeYSZ/SDC ($Ce_{0.9}Sm_{0.1}O_{1.95}$) からなる燃料極4がSDC膜10を介して形成されている。

【0022】燃料極4は、例えばSDC粉体とNiO粉体とをボールミルで所定の大きさに粉砕、混合し、更にCeとZrとYのオクチル酸のトルエン溶液を加え、加水分解後、スクリーン印刷法等によりSDC膜10上に所定の厚さに塗布し、塗布した後、約 $1350^\circ C$ で焼成して形成する。このような構成により、燃料極4中の酸化物成分は、イオン導電性および電子導電性が高くなっている。

【0023】空気極8は、 $La_{0.6}Sr_{0.4}Co_{0.2}Fe_{0.8}O_3$ であり、燃料極4と反対側の固体電解質層6の表面にSDC膜10を介して形成されている。

【0024】空気極8は、例えば、 $La_{0.6}Sr_{0.4}Co_{0.2}Fe_{0.8}O_3$ (LSCF) の粉体をヘキシレングリコール中に分散し、その溶液をスクリーン印刷法等によりSDC膜10上に塗布し、 $1100^\circ C$ で4時間焼成して形成する。

【0025】尚、燃料極4の $Ce_{0.9}Sm_{0.1}O_{1.95}$ を、 $Ce_{0.8}Sm_{0.2}O_{1.9}$ としてもよく、また空気極8を、 $Pr_{0.6}Sr_{0.4}MnO_3$ と $Ce_{0.8}Sm_{0.2}O_{1.9}$ のコンビジットで形成してもよい。

【0026】このように単電池2を構成することにより、性能の高いLaGaO₃系の材料から固体電解質層6が形成され、しかも燃料極4と固体電解質層6および空気極8と固体電解質層6との間にSDC膜10が形成されていることから、固体電解質層6と燃料極4や空気極8の原料物質と反応を生じさせることがなく、長期間安定した、高い性能を維持できるLaGaO₃系固体電解質型燃料電池を形成することができる。

【0027】尚、SDC膜10は少なくとも燃料極4と固体電解質層6との間に形成することにより、燃料極4内の酸化金属物質等との反応を防止し、高い性能と長期間の安定した性能を保持することができる。

【0028】また、燃料極4や空気極8内にSDC粉体を適宜混入させることにより、長期安定性の向上や電極性能の向上が期待できる。

【0029】（実験例）以下、LaGaO₃系固体電解質型燃料電池の実験例について説明する。

【0030】実験では、単電池を次のようにして製造した。

【0031】すなわち、固体電解質層を、 $La_{0.9}Sr_{0.1}Ga_{0.8}Mg_{0.2}O_{2.85}$ を焼結した6cm角の焼結体とし、その表裏面にSDC膜を $0.2\mu m$ の厚さで形成した。SDC膜は、エタノール中に $Ce_{0.8}Sm_{0.2}O_{1.9}$ の粉体（ $1\sim 2\mu m$ ）を分

散し、その溶液中に固体電解質層を浸漬し引き上げた後、約1250℃で焼成して形成した。

【0032】燃料極は、SDC粉体とNiO粉体とをボールミルで所定の大きさに粉碎、混合し、更にCeとZrとYのオクチル酸のトルエン溶液を加え、加水分解後、スクリーン印刷法等によりSDC膜上に塗布し、約1350℃で焼成し、体積比でCe_{0.9}Sm_{0.1}O_{1.95}が40%、Niが50%、CeYSZ ((CeO₂)_{0.1}((Y₂O₃)_{0.2}(ZrO₂)_{0.8})_{0.9})が10%となるようにした。

【0033】空気極は、La_{0.6}Sr_{0.4}Co_{0.2}Fe_{0.8}O₃(LSCF)粉をヘキシレングリコール中に分散し、その溶液をスクリーン印刷法等で上記燃料極の反対側のSDC膜上に塗布し、1100℃で4時間焼成して形成した。

【0034】固体電解質層とSDC層の表面、およびこれらの断面の電子顕微鏡写真を図2～図4に示す。

【0035】図2に、La_{0.9}Sr_{0.1}Ga_{0.8}Mg_{0.2}O_{2.85}固体電解質層の表面の電子顕微鏡写真を示す。図2に示すように、La_{0.9}Sr_{0.1}Ga_{0.8}Mg_{0.2}O_{2.85}の表面結晶粒が現れている。図3は、La_{0.9}Sr_{0.1}Ga_{0.8}Mg_{0.2}O_{2.85}固体電解質層の表面に(図2に示す)SDC膜を形成した場合の表面の電子顕微鏡写真である。図2と図3とを比較することによって、固体電解質層の表面全体が緻密なSDC膜で均一に覆われたことがわかる。

【0036】図4は、表面にSDC膜を形成した固体電解質層の断面である。図4に示すように、固体電解質層の表面にSDC膜が均一な厚さで形成されていることがわかる。

【0037】図5に、上記単電池を用いて固体電解質型

燃料電池を構成し、その固体電解質型燃料電池を作動させたときの電流密度と電圧のグラフを示す。図5に示すように、最高出力密度は、1平方cmあたり、800℃、750℃、700℃、650℃でそれぞれ0.67W、0.58W、0.46W、0.29Wであり、低温作動時においても本発明の固体電解質型燃料電池は発電能力が高く、十分な発電特性を有することがわかる。また、かかる固体電解質型燃料電池を連続運転したところ、長時間の安定した作動が見られた。

【0038】

【発明の効果】本発明のLaGaO₃系固体電解質型燃料電池によれば、固体電解質層にLaGaO₃系の材料を用い、少なくとも燃料極との間にドーブしたセリア膜を形成したことから、燃料極にNiOやYSZ系の材料を用いたとしても、材料間の反応が起こらず、発電性能が高く、しかも長時間安定した発電動作を行うLaGaO₃系固体電解質型燃料電池を提供することができる。

【0039】また、空気極と固体電解質層の間にもドーブしたセリア膜を形成したことから、発電性能の更なる向上が実現できる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明にかかる単電池を示す図である。

【図2】実験結果を示す電子顕微鏡写真の図である。

【図3】実験結果を示す電子顕微鏡写真の図である。

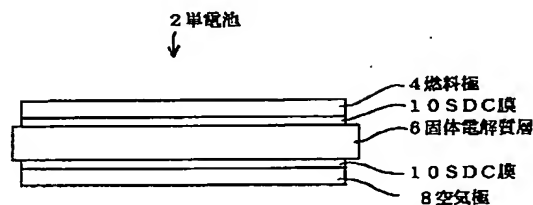
【図4】実験結果を示す電子顕微鏡写真の図である。

【図5】実験結果を示すグラフである。

【符号の説明】

- 2 単電池
- 4 燃料極
- 6 固体電解質層
- 8 空気極
- 10 SDC膜

【図1】



【図2】



— 固体電解質層

【図3】

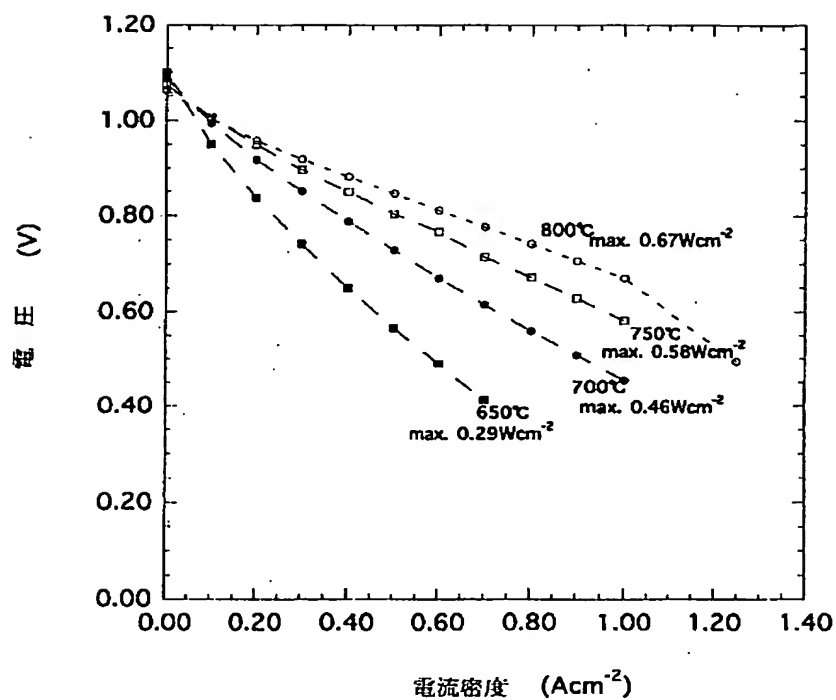


— SDC膜

【図4】



【図5】



フロントページの続き

(51) Int. Cl.⁷

識別記号

F I

テーム (参考)

// C 0 1 F 17/00

C 0 1 F 17/00

B

F ターム (参考) 4G076 AA02 AA18 AB02 BA37 BF02

CA10 DA04

5G301 CA02 CD01

5H026 AA06 EE13